



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 100 37 337 A 1

⑤ Int. Cl. 7:
C 25 F 3/16
A 61 L 27/06

DE 100 37 337 A 1

⑯ Aktenzeichen: 100 37 337.2
⑯ Anmeldetag: 29. 7. 2000
⑯ Offenlegungstag: 20. 9. 2001

⑥ Innere Priorität:
100 12 288. 4 14. 03. 2000

⑦ Erfinder:
Schröder, Bernhard, Dr., 72805 Lichtenstein, DE;
Kopf, Markus, Dipl.-Ing. (FH), 72766 Reutlingen, DE

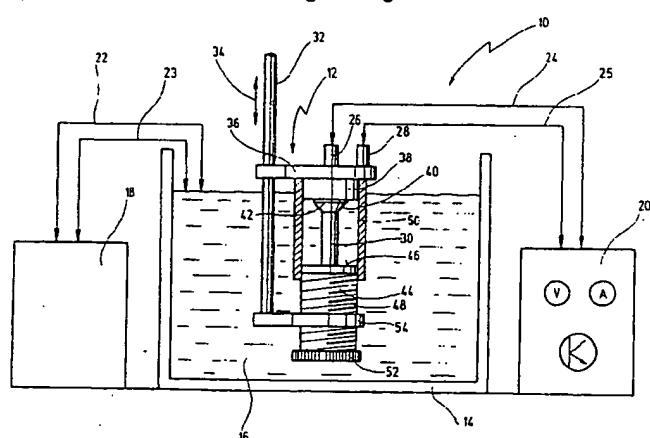
⑦ Anmelder:
NMI Naturwissenschaftliches und Medizinisches
Institut an der Universität Tübingen, 72770
Reutlingen, DE

⑦ Vertreter:
Witte, Weller & Partner, 70178 Stuttgart

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑮ Verfahren und Vorrichtung zum Elektropolieren von Körpern aus Nickel-Titan-Legierungen

⑯ Es werden ein Verfahren und eine Halterung zum Elektropolieren von Körpern aus einer Titanlegierung oder einer Nickel-Titan-Legierung, insbesondere zum Elektropolieren von Gefäßimplantaten (30) aus Nitinol angegeben, bei dem der Körper (30) anodisch kontaktiert wird, in einen wasserfreien Elektrolyten (16) eingetaucht wird und durch Anlegen einer Spannung zwischen dem Körper (30) und einer in den Elektrolyten (16) eintauchenden Kathode (50) elektropoliert wird. Als Elektrolyt (16) wird vorzugsweise ein Formamid mit etwa 10-30 Gew.-% gelöster Sulfaminsäure verwendet, dem noch weitere Zusätze zugesetzt werden können (Fig. 1).



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Elektropolieren von Körpern aus einer Titanlegierung oder einer Nickel-Titan-Legierung, insbesondere zum Elektropolieren von Gefäßimplantaten aus Nitinol.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung, die besonders zum Elektropolieren eines derartigen Körpers geeignet ist.

Metallische Gefäßimplantate, die allgemein auch unter der Bezeichnung "Stents" bekannt sind, werden unter anderem aus Nitinol hergestellt, wobei es sich um eine hochfeste Nickel-Titan-Legierung mit etwa 55 Gew.-% Nickel handelt, die zu den sogenannten Formgedächtnis-Legierungen gehört, also einen sogenannten Memory-Effekt zeigt.

Solche Stents müssen naturgemäß vor der Implantation eine möglichst glatte und ebene Oberflächenbeschaffenheit aufweisen. Hierzu wäre es grundsätzlich wünschenswert, ein Elektropolierverfahren anzuwenden, das bei zahlreichen anderen Werkstoffen anwendbar ist, um auf besonders einfache Weise ein Polieren der Oberfläche zu erzielen. Hierbei wird der zu glättende Körper als Elektrode in einer elektrolytischen Zelle angebracht. Die Oberfläche wird im Elektrolyt anodisch abgetragen, wobei Vorsprünge rasch in Lösung gehen.

Jedoch ist ein Elektropolieren von Körpern aus Nitinol oder aus anderen Nickel-Titan-Legierungen oder aus Titanlegierungen zur Zeit nicht möglich, da das Material in den für die Elektropolitur von Metallen üblichen wasserhaltigen Säuregemischen eine Passivschicht aufbaut und Ätzangriffe erleidet.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Elektropolieren von Körpern aus einer Titanlegierung oder einer Nickel-Titan-Legierung, insbesondere zum Elektropolieren von Gefäßimplantaten aus Nitinol anzugeben.

Ferner soll eine insbesondere zum Elektropolieren von länglichen, überwiegend rotationssymmetrischen Körpern, wie etwa Stents, geeignete Vorrichtung angegeben werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zum Elektropolieren von Körpern aus einer Titanlegierung oder einer Nickel-Titanlegierung, insbesondere zum Elektropolieren von Gefäßimplantaten aus Nitinol, gelöst, bei dem der Körper anodisch kontaktiert wird, in einen wasserfreien Elektrolyten eingetaucht wird und durch Anlegen einer Spannung zwischen dem Körper und einer in den Elektrolyten eintauchenden Kathode elektropoliert wird.

Es hat sich gezeigt, daß die vorher erwähnten Werkstoffe bei Verwendung eines wasserfreien Elektrolyten in vorteilhafter Weise elektropoliert werden können, ohne daß Passivierungsschichten wie bei herkömmlichen wasserhaltigen Säuregemischen auftreten und ohne daß chemische Ätzangriffe erfolgen.

Des weiteren werden toxische Gase, die bei den üblichen, zur Elektropolitur von Metallen verwendeten Säuregemischen auftreten, vermieden.

Das erfindungsgemäße Elektropolierverfahren ist unter gut kontrollierbaren Prozeßbedingungen durchführbar und gewährleistet einen gleichmäßigen Materialabtrag im Mikrometerbereich, ohne daß Passivierungsschichten wie etwa Titanoxyd oder Nickeloxyd gebildet werden.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung wird als Elektrolyt ein Formamid mit 10-30 Gew.-% gelöster Sulfaminsäure verwendet.

In weiterer bevorzugter Ausgestaltung enthält der Elektrolyt ein Formamid mit etwa 10-30 Gew.-% gelöster Sulfaminsäure, sowie 0,5-1 Gew.-% Polyethylenglykolmono-(p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)phenyl)ether.

Alternativ kann statt dessen als Elektrolyt ein Formamid mit etwa 10-30 Gew.-% gelöster Sulfaminsäure und mit etwa 0,5-1,0 Gew.-% Polyethylenglykolmono-(p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)hexyl)ether verwendet werden.

5 In weiter bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung wird der Elektrolyt auf einer Temperatur von etwa 5-15°C gehalten.

Ferner wird vorzugsweise zum Elektropolieren einer Gleichspannung von etwa 15-25 V verwendet, wobei vorzugsweise eine anodische Stromdichte von etwa 0,5-1,5 A/cm² eingehalten wird, während die Dauer der Elektropolierbehandlung vorzugsweise etwa 30-60 Sekunden beträgt.

Vor dem Beginn der Elektropolierbehandlung wird der Körper zweckmäßigerweise entfettet, wozu etwa eine Behandlung mit Aceton in einem Ultraschallbad erfolgen kann.

In weiterer bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Körper zunächst an seinem ersten Ende anodisch kontaktiert und elektropoliert, anschließend gewendet und an seinem zweiten Ende anodisch kontaktiert und elektropoliert.

An die Elektropolierbehandlung schließt sich vorzugsweise eine Reinigung des Körpers an, was zunächst in einem Aceton-Wasser-Gemisch und anschließend in reinem Aceton z. B. über jeweils 3 Minuten erfolgen kann.

Mit den oben genannten Parametern läßt sich insbesondere beim Elektropolieren von Stents aus Nitinol eine besondere günstige Oberflächenbeschaffenheit erzielen, wobei 30 Nachteile, wie etwa ein ungleichmäßiger Abtrag und lokale Veränderungen der Oberfläche weitgehend vermieden werden.

Hinsichtlich der Vorrichtung wird die Aufgabe der Erfindung durch eine Vorrichtung zum Elektropolieren eines Körpers gelöst, mit einem Gefäß zur Aufnahme eines Elektrolyten, mit einer in das Gefäß zumindest zum Teil eintauchbaren Halterung zur Befestigung und Kontaktierung des Körpers, mit einer Kathode, und mit einer Gleichspannungsquelle, die mit der Kathode und mit dem Körper verbindbar ist, wobei die Halterung einen Kontaktkörper mit einer Kontaktfläche zur anodischen Kontaktierung des Körpers und eine Gegenfläche aufweist, zwischen denen der Körper einspannbar ist, und wobei die Kathode als Zylinder ausgebildet ist, der einen zwischen der Kontaktfläche und der Gegenfläche gebildeten Hohlraum umschließt.

Mit einer derartigen Vorrichtung läßt sich eine besonders vorteilhafte Elektropolierbehandlung insbesondere bei einem länglichen, etwa rotationssymmetrischen Körper, wie etwa einem Stent, erreichen.

In vorteilhafter Weiterbildung der Vorrichtung besteht die Gegenfläche aus einem isolierenden Material, und die Kathode ist an der Halterung befestigt.

Auf diese Weise ergibt sich ein besonders einfacher Aufbau der Vorrichtung.

In weiter bevorzugter Ausgestaltung ist die Kontaktfläche zur anodischen Kontaktierung des Körpers kegelförmig ausgebildet.

Eine solche Form ist besonders zur Aufnahme von länglichen Hohlkörpern geeignet. Dabei wird bei rotationssymmetrischen Hohlkörpern, wie etwa Stents, sogleich eine Zentrierung erreicht.

Als Kathode wird vorzugsweise eine Kathode aus Edelstahl verwendet.

Diese ist ausreichend chemisch beständig gegen den verwendeten Elektrolyten.

Der Kontaktkörper besteht in bevorzugter Weiterbildung der Erfindung aus Graphit.

Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die

nachstehend noch zu erläuternden Merkmale der Erfindung nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung des bevorzugten Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung.

Die einzige Figur zeigt einen Querschnitt durch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer Halterung in teilweise geschnittener Darstellung, die von oben in einen Elektrolyt eintaucht.

In der Figur ist eine erfindungsgemäße Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann, schematisch dargestellt und insgesamt mit der Ziffer 10 bezeichnet.

Die Vorrichtung 10 weist ein Gefäß 14 auf, das z. B. aus Glas oder einem andern Isoliermaterial bestehen kann. In dem Gefäß 14 ist ein Elektrolyt 16 aufgenommen, bei dem es sich um einen wasserfreien Elektrolyten handelt.

Als Elektrolyt 16 kann beispielsweise ein Formamid mit etwa 10–30 Gew.-% gelöster Sulfaminsäure verwendet werden. Dem werden vorzugsweise zusätzlich noch etwa 0,5–1,0 Gew.-% Polyethylenglykolmono-(p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)phenyl)ether und/oder 0,5–1,0 Gew.-% Polyethylenglykolmono-(p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)hexyl)ether zugesetzt.

In den Elektrolyten 16 ist eine insgesamt mit der Ziffer 12 bezeichnete Halterung teilweise eingetaucht, in der ein Körper 30 in Form eines Stents befestigt ist, der elektropoliert werden soll.

Im vorliegenden Fall besteht der Körper 30 aus einer Nitinol-Legierung, d. h. einer Nickel-Titan-Legierung mit etwa 55 Gew.-% Nickel.

Unter Verwendung des oben beschriebenen Elektrolyten können jedoch auch andere Nickel-Titan-Legierungen oder Titanlegierungen elektropoliert werden.

Die Halterung 12 weist einen Flansch 36 aus PTFE auf, der an einem vertikal angeordneten Stab 32 aus Kunststoff (Delrin) befestigt ist, sowie einen Hohlfansch 54, der am unteren Ende des Stabs 32 befestigt ist und innerhalb dessen ein Gewinde vorgesehen ist, in dem ein Haltekörper 44 mit einem Außengewinde 44 verstellbar aufgenommen ist. An den Flansch 36 ist ein nach unten weisender zylindrischer Vorsprung 38 einstückig angeformt, innerhalb dessen ein zylindrischer Kontaktkörper 42 aus Elektrographit befestigt ist, der mit seiner kegelförmigen Kontaktfläche 40 in Richtung auf den Hohlfansch 54 nach unten aus dem zylindrischen Vorsprung 38 hervorsteht.

Der gegenüberliegende Haltekörper 44 ist an seiner zum Flansch 36 weisenden Oberfläche mit einer ebenen Anlagefläche 46 versehen und besitzt an seinem unteren Ende eine Riffelung 52 oder dergleichen, so daß der Haltekörper 44, der gleichfalls aus PTFE besteht, durch Verdrehen einfach nach oben bzw. unten verstellt werden kann.

Der Körper 30 kann also zwischen der kegelförmigen Kontaktfläche 40 des Kontaktkörpers 42 und der Anlagefläche 46 des Haltekörpers 44 eingespannt werden. Eine solche Aufnahme ist insbesondere zum Einspannen von Körpern 30 hohlzylindrischer Form geeignet, die durch die Anlage an der zylindrischen Kontaktfläche 40 zusätzlich zentriert werden. Auf dem zylindrischen Vorsprung 38 ist ferner eine aus Edelstahl bestehende Kathode 50 gehalten, die zylindrisch ausgebildet ist und an ihrem unteren Ende den Haltekörper 44 teilweise umschließen kann, wobei jedoch durch Schlitze oder dergleichen am unteren Ende sichergestellt ist, daß der Elektrolyt 16 in dem solchermaßen umschlossenen Hohlraum eintreten kann.

Der Kontaktkörper 42 ist in nicht näher dargestellter Weise mit einem Anschluß 26 am Flansch 36 verbunden. Gleichfalls ist die Kathode 50 in nicht näher dargestellter Weise mit einem Anschluß 28 am oberen Ende des Flansches 36 verbunden.

Die beiden Anschlüsse 26, 28 sind über Leitungen 24, 25 mit einer Gleichspannungsquelle 20 verbunden, die elektrisch geregelt sein kann und vorzugsweise eine Regelung der Spannung bzw. der Stromstärke in einem gewünschten Bereich von z. B. 15 bis 25 V aufweist. Gleichfalls sind die notwendigen Anzeigen etwa für Strom und Spannung wie vorzugsweise eine Zeitsteuerung zum Ein- und Ausschalten vorgesehen.

Durch einen Thermostat 18, der über Leitungen 22, 23 mit dem Inneren des Gefäßes 14 verbunden ist, kann der Elektrolyt 16 temperiert werden.

Es versteht sich, daß die oben beschriebene Halterung 12 lediglich beispielhaft erläutert wurde und daß gegebenenfalls auch auf andere Weise ein Einspannen des Körpers bei gleichzeitiger Kontaktierung erfolgen kann.

Auf jeden Fall bewirkt der gleichmäßige Abstand zwischen der zylindrischen Außenoberfläche des Körpers 30 und der zylindrischen Kathode 50 einen besonders gleichmäßigen Abtrag an der Oberfläche des Körpers 30 beim Elektropolieren, so daß eine besonders gleichmäßige Behandlung gewährleistet ist.

Es versteht sich, daß bei einer derartigen Ausgestaltung auch andere, längliche Körper 30, die nicht vollständig rotationssymmetrisch ausgebildet sind, oder z. B. einen quadratischen oder sonstigen polyedrischen Querschnitt besitzen, in vorteilhafter Weise elektropoliert werden können.

Ausführungsbeispiel

Ein zu polierender Körper 30 in Form eines Stents aus Nitinol wurde zunächst mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

Als Elektrolyt wurde Formamid mit 10–30 Gew.-% Sulfaminsäure und etwa 0,75 Gew.-% Polyethylenglykolmono-(p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)phenyl)ether verwendet, der mittels des Thermostaten 18 auf 20°C temperiert wurde.

Der gereinigte, trockene Körper 30 wurde in der Halterung 12 derart montiert, daß zunächst auf der Gegenfläche 46 ein unsymmetrisches und an der Kontaktfläche 40 ein symmetrisches Ende des Stents anlag. Die Anschlüsse 26, 28 der Halterung wurden über die Leitungen 24 mit der Gleichspannungsquelle 20 verbunden und die Halterung 12 derart in den Elektrolyten 16 gestellt, daß die Anschlüsse 26, 28 nicht eintauchten.

Nach drei Minuten Temperierung auf 20°C wurde der Elektropolivorgang gestartet, wobei eine Gleichspannung von 17 V und ein Strom von 0,8 Ampere verwendet wurden, und zwar über eine Zeit von 40 Sekunden.

Danach wurde die Halterung 12 wieder aus dem Elektrolyten 16 nach oben herausgefahren und durch Herausdrehen des Haltekörpers 44 nach unten demontiert, so daß der Stent gewendet und danach erneut eingespannt werden konnte, so daß das symmetrische Ende des Stents auf der Gegenfläche 46 anlag und das unsymmetrische Ende des Stents an der Kontaktfläche 40. Die Halterung 12 wurde wieder kontaktiert und derart in den Elektrolyten gestellt, daß die Anschlüsse 26, 28 nicht eintauchten und dann drei Minuten temperiert.

Anschließend wurde wieder der Elektropolivorgang mit einer Spannung von 17 V und einem Strom von 0,8 Ampere über eine Zeit von 40 Sekunden durchgeführt.

Der Stent wurde anschließend aus der Halterung herausgenommen und in einem Aceton/Wassergemisch mit

50 Gew.-% Aceton drei Minuten gereinigt und anschließend in reinem Aceton wiederum drei Minuten gereinigt.

Der solchermaßen elektropolierte Stent wurde anschließend untersucht.

Dabei zeigte sich, daß der Elektrolyt keinerlei chemischen Angriff des Materials bewirkte, was zur Folge hat, daß die betreffenden Körper vor und nach der Elektropolitur beliebig lange im Elektrolyten verbleiben können. 5

Der Vorgang der anodischen Auflösung des Nitinols lief ohne Entwicklung toxischer Gase und ohne Aufbau einer 10 Repassivierung ab.

Am Nitinol wurde dabei kein Wasserstoff entwickelt, der zu Versprödung des Materials führen kann.

Die elektropolierte Oberfläche des Körpers 30 enthielt nach XPS-Analysen neben der zu erwartenden Kontaminationsschicht aus Kohlenwasserstoff und auf der Oberfläche bis zu 10 Atomprozent TiO_x, denn erst nach Sputtern sah man metallisches Titan. Die Konzentration des Nickels lag nur bei einigen Zehnteln Atomprozenten, d. h. die Konzentration des Nickels auf der Oberfläche des elektropolierten 20 Nitinols war zu vernachlässigen.

Das Tiefenprofil des Massenquotienten Ti48/Ti49 ergab zu Beginn des Profils einen Quotienten, der kleiner ist, als dem Isotopenverhältnis entspricht, d. h. bis ca. 2–3 nm Tiefe lag neben den TiO_x auch TiH vor. Der Wasserstoff ist direkt 25 an das Titan gebunden, da Hydroxyd und Oxyde keine TiH-Masse liefern. Aus der Dicke dieser Schicht mit ca. 1–2 Atomprozent H₂ berechnet sich bezogen auf die Dicke eines Steges des Stents von ca. 100 µm ein Wasserstoffgehalt des Nitinols von ca. 10⁻⁵ Atomprozent, d. h. das Nitinol nahm 30 beim Elektropolieren weniger als 20 ppm Wasserstoff auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Elektropolieren von Körpern aus einer Titanlegierung oder einer Nickel-Titan-Legierung, insbesondere zum Elektropolieren von Gefäßimplantaten aus Nitinol, bei dem der Körper (30) anodisch kontaktiert wird, in einem wasserfreien Elektrolyten (16) eingetaucht wird und durch Anlegen einer Spannung 35 zwischen dem Körper (30) und einer in den Elektrolyten (16) eintauchenden Kathode (50) elektropoliert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Elektrolyt (16) ein Formamid mit etwa 10–30 Gew.-% gelöster 45 Sulfaminsäure verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Elektrolyt (16) ein Formamid mit etwa 10–30 Gew.-% gelöster Sulfaminsäure und mit etwa 0,5 bis 1,0 Gew.-% Polyethylenglykolmono(-p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)phenyl)ether und/oder 0,5–1,0 Gew.-% Polyethylenglykolmono(-p-(1,1,1,3-tetramethylbutyl)hexyl)ether verwendet wird. 50
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Elektrolyt (16) auf einer Temperatur von etwa 15 bis 25°C gehalten wird. 55
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Gleichspannung von etwa 15 bis 25 V verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine anodische Stromdichte von etwa 0,5 bis 1,5 A/cm² verwendet wird. 60
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Spannung für eine Dauer von etwa 30 bis 60 Sekunden angewendet wird. 65
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Körper (30) vor dem Elektropolieren entfettet wird, vorzugsweise mit Aceton in einem Ul-

traschallbad behandelt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Körper (30) zunächst an seinem ersten Ende anodisch kontaktiert wird und elektropoliert wird, anschließend gewendet und an seinem zweiten Ende anodisch kontaktiert und elektropoliert wird.

10. Vorrichtung zum Elektropolieren eines Körpers, insbesondere nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Gefäß (14) zur Aufnahme eines Elektrolyten (16), mit einer in das Gefäß (14) zumindest zum Teil eintauchbaren Halterung (12) zur Aufnahme und Befestigung des Körpers (30), mit einer Kathode (50) und mit einer Gleichspannungsquelle (20), die mit der Kathode (50) und mit dem Körper (30) verbindbar ist, wobei die Halterung (12) einen Kontaktkörper (42) mit einer Kontaktfläche (40) zur anodischen Kontaktierung des Körpers (30) und eine Gegenfläche (46) aufweist, zwischen denen der Körper (30) einspannbar ist, und wobei die Kathode (50) als Zylinder ausgebildet ist, der einen zwischen der Kontaktfläche (40) und der Gegenfläche (46) gebildeten Hohlraum umschließt.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, bei der die Gegenfläche (46) aus einem isolierenden Material besteht und die Kathode (50) an der Halterung (12) befestigt ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, bei der die Kontaktfläche (40) zur anodischen Kontaktierung des Körpers (30) kegelförmig ausgebildet ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, bei der die Kathode (50) aus Edelstahl besteht.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, bei der der Kontaktkörper (42) aus Graphit besteht.

15. Körper aus einer Titanlegierung oder einer Nickel-Titan-Legierung, insbesondere Gefäßimplantat aus Nitinol, der nach einem der Ansprüche 1 bis 9 elektropoliert wurde.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

